

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-220625

(43)Date of publication of application : 09.08.1994

(51)Int.Cl.

C23C 14/34  
B22F 3/24

(21)Application number : 05-013072

(71)Applicant : TOKYO TUNGSTEN CO LTD

(22)Date of filing : 29.01.1993

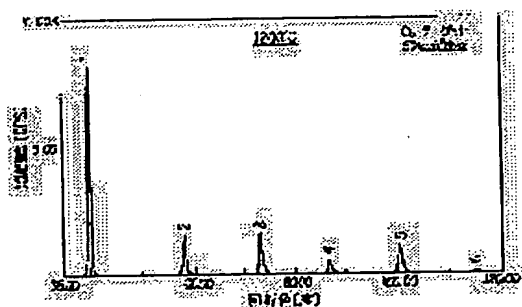
(72)Inventor : KURODA MICHIO

## (54) SPUTTERING TARGET STOCK AND ITS PRODUCTION

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To enable to provide a practical and low cost target starting material by specifying the crystal grain size, the hardness and the relative density of the rolled stock of the tungsten sintered body.

**CONSTITUTION:** A tungsten target stock is composed of the rolled stock of the tungsten sintered body. The rolled stock has the tungsten particles having 30-300 $\mu$ m crystal grain size and also the hardness within a 360-400Hv and the relative density of  $\geq 99.0\%$ . In the case of sintering by a powder metallurgical processing, the stock is sintered at  $\geq 1800^{\circ}$  C after heat treatment at 1400-1700 $^{\circ}$  C in vacuum and then heat-retreated at 1200-1500 $^{\circ}$  C. A hot rolling is executed at  $\geq 73\%$  working rate to increase the relative density to  $\geq 99.0\%$ . In this way, the quality characteristic of the material for a sputtering target is satisfied and the trouble at a rolling work and a secondary work is not occurred.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 25.10.1994

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2646058

[Date of registration] 09.05.1997

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-220625

(43)公開日 平成6年(1994)8月9日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

C 2 3 C 14/34

B 2 2 F 3/24

識別記号

A

C

庁内整理番号

9046-4K

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全7頁)

(21)出願番号 特願平5-13072

(22)出願日 平成5年(1993)1月29日

(71)出願人 000220103

東京タングステン株式会社

東京都千代田区鍛冶町2丁目6番1号

(72)発明者 黒田 道雄

富山県富山市岩瀬古志町2番地 東京タン

グステン株式会社富山製作所内

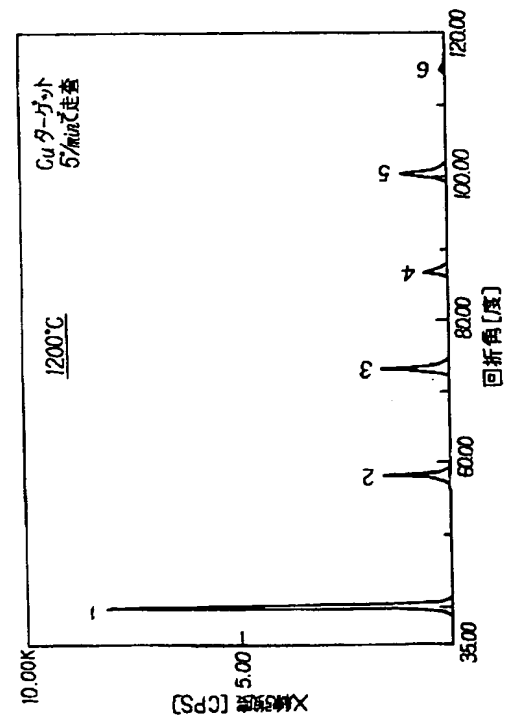
(74)代理人 弁理士 後藤 洋介 (外2名)

(54)【発明の名称】 スパッターターゲット材及びその製造方法

## (57)【要約】

【目的】 スパッターターゲット用の材料品質特性を満足し、圧延加工とその後二次加工に於けるトラブルを皆無にし、実用性のある低コストのスパッターターゲット材及びその製造方法を提供すること。

【構成】 精練技術によって得られた高純度のタングステン粉末を、焼結時に於ける炉材や雰囲気からの汚染を防止した。更に、熱間圧延加工によって相対密度を99.00%以上確保し、その圧延加工後の熱処理により二次加工が容易にできる素材硬度の範囲を究明した。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 タングステン焼結体の圧延材であって、前記圧延材は、結晶粒径が $30 \sim 300 \mu\text{m}$ のタングステン粒子を有するとともにHv.  $360 \sim 400$ の範囲内の硬度と、99.0%以上の相対密度とを有することを特徴とするタングステーターゲット材。

【請求項2】 粉末冶金法によって、タングステン粉末をプレスし焼結し、熱間圧延するタングステン焼結体の圧延材の製造方法において、焼結の際、真空雰囲気中で $1400 \sim 1700^\circ\text{C}$ の範囲で熱処理を行った後、 $1800^\circ\text{C}$ 以上で焼結を行う工程と、前記焼結の後、 $1200 \sim 1500^\circ\text{C}$ の範囲で再熱処理する工程とを備えたことを特徴とするスパッターターゲット材の製造方法。

【請求項3】 請求項2記載のスパッターターゲット材の製造方法において、前記熱間圧延は、加工度が73%以上で行われ、該熱間圧延によって相対密度を99.0%以上に上昇させることを特徴とするタングステンスパッターターゲット材の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、スパッターターゲット材に関し、詳しくは、高純度のタングステン円板からなるスパッターターゲット材及びその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、スパッターターゲット材として使用されているタングステンは、タングステン粉末をプレスし、又はホットプレスして焼結したものか、CVDによって製造されたものが使用されている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】ここで良好なスパッタ材料であるとは、どのようなものかを述べてみる。

【0004】(1)硬度をHv.  $400$ 以内にし、スパッタ材に必要な材料表面粗さを保持できる。具体的には $R_{\text{max}}$ を $1 \mu\text{m}$ 以下にし得ること。

【0005】これは、スパッター時にパーティクルが抑えられるから(パーティクルの絶対条件ではないが)である。

【0006】(2)Wは元々高比重、しかし密度を上げておく事が最も大切である。

【0007】一般的にスパッタ材は理論密度の85ないし90%以上が必須で、最近では93~95%が望ましいとされている。というのはスパッターした時の原子の飛びがムラない事が望まれる訳でターゲット材を上空から見た場合なるべく均一にしかも密に配列してるのが良い。

【0008】又、Wは体心立方型の結晶構造を有しておりむしろ面方位偏らない事が良く、事実本発明品も別紙に示す通りランダム方位(無配向)であった。

【0009】(3)結晶粒としては、図4(a)及び図4(b)の様に考えた場合図4(b)で示す横並びの方

がスパッター時パーティクルは発生しにくいと考えられる。

【0010】更に、粒径が $30 \mu\text{m}$ 以下では材質自体の硬度も上昇する上、粒子が結果として縦並びになったと同様な配列になり不都合である。また、粒径が $300 \mu\text{m}$ 以上にするには加熱処理費がかかり不都合である。

【0011】上記したように、スパッターターゲット材として使用されているタングステンは、タングステン粉末をプレスし、焼結したものと、CVDによって製造されたものが使用されているが、前記したタングステン粉末をプレスし、焼結したものは、密度が理論密度に対し97%以上にするのが困難であり、低密度品になるという欠点を有している。このような、低密度のスパッターターゲット材は、スパッタリングした際、被スパッタリング材の状態がムラや気泡等が発生し、高品質の製品には、向かず適正な材質ではない。

【0012】一方、後者のCVDによって製造されたものは、品質的には問題がないが製造コストが高く、高価なものになるという欠点を有している。又ホットプレスによるものは高密度の製品が得難く充分な評価が得られていない。

【0013】そこで、本発明の技術的課題は、スパッターターゲット用の材料品質特性を満足し、圧延加工とその後二次加工に於けるトラブルを皆無にし、実用性のある低コストのスパッターターゲット材及びその製造方法を提供することにある。

## 【0014】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、タングステン焼結体の圧延材であって、前記圧延材は、結晶粒径が $30 \sim 300 \mu\text{m}$ のタングステン粒子を有するとともに $360 \sim 400$ の範囲内の硬度と、99.0%以上の相対密度とを有することを特徴とするタングステーターゲット材が得られる。

【0015】また、本発明によれば、粉末冶金法によって、タングステン粉末をプレスし焼結し、熱間圧延するタングステン焼結体の圧延材の製造方法において、焼結の際、真空雰囲気中で $1400 \sim 1700^\circ\text{C}$ の範囲で熱処理を行った後、 $1800^\circ\text{C}$ 以上で焼結を行う工程と、前記焼結の後、 $1200 \sim 1500^\circ\text{C}$ の範囲で再熱処理する工程とを備えたことを特徴とするスパッターターゲット材の製造方法が得られる。

【0016】即ち、本発明においては、タングステン粉末をプレス、焼結した後、一次加工の熱間圧延または鍛造加工を行うことにより、相対密度(対理論密度比)を99%以上確保し、高密度品になり、更に、焼結工程に置ける汚染をなくし、高純度を確保した。

【0017】また、タングステンは、難加工材のために、圧延または、鍛造加工後の二次加工、例えば、切削加工、穴開け加工に於て、クラックや割れが発生し易く、二次加工が容易にできる硬度範囲と再結晶粒径の範

囲を究明し、二次加工に於けるトラブルを皆無にした。

【0018】ここで、本発明においては、タングステン精練の純化工程によって得られた高純度のタングステン粉末をプレスし、焼結する際に、最初に真空雰囲気で1400℃から1700℃の範囲で熱処理を行ってから、1800℃から2100℃の焼結を行い、焼結体を製作する。この真空雰囲気の熱処理は、焼結する際のタングステンの汚染防止のために行い、炉用耐熱レンガや保温用耐火物を使用しない真空炉で、ヒータは、タングステンヒータか、モリブデンヒータを使い、真空度は、 $1.30 \times 10^{-3}$  Pa以上の真空度を確保する。焼結する前に、この真空雰囲気の熱処理を行うことによって、プレス体の密度を向上し、プレス体の気孔率が減少するために、焼結時の雰囲気からの汚染が少なくなる。

【0019】次に、この焼結体を熱間圧延し、このときの圧延率を約73.0%以上行うことによって、相対密度を99.0%以上を確保する。更に、熱処理によってタングステン円板及び板の硬度をHv360から400\*

#### 化学成分分析結果

\*の範囲に軟化し、再結晶粒径を30μmから300μmの範囲にしてから二次加工を行うことによって、二次加工が容易にできることを可能にした。

#### 【0020】

【実施例】以下、本発明の実施例について、図面を参照して説明する。

【0021】タングステン精練の純化工程によって得られた高純度のタングステン粉末を用いて、プレスし、焼結する際に、最初に真空雰囲気で1400℃、1700℃の2種類の温度で熱処理を行ってから、1800℃及び2100℃の焼結を行い焼結体を製作した。また、真空雰囲気の熱処理を行わない従来の焼結方法で、製作した焼結体を本発明品との比較品として用意した。

【0022】本発明品及び比較品の粉末、焼結体のときの化学成分を分析し、その結果を下記の表1に示した。

#### 【0023】

#### 【表1】

(単位：ppm)

試料 元素	原料粉末	従来品	本発明品	
			真空処理条件(温度条件)	
			1400℃	1700℃
O	230	<10	1.6	0.25
C	10	<10	1.0	0.43
N	10	<1	<1.0	<1.0
Al	<0.5	2.6	1.20	0.69
Ca	0.2	1.8	0.98	0.70
Cr	0.2	2.6	0.30	0.10
Cu	<0.1	<0.6	0.54	0.23
Fe	0.9	4.8	2.30	1.20
Mg	0.1	<0.1	0.01	0.004
Mn	0.2	<0.4	0.21	0.11
Mo	<1.0	<1.0	0.18	0.10
Ni	<0.1	<0.5	0.44	0.30
Pb	<0.5	<0.5	0.15	0.10
Si	<1.0	2.0	1.10	0.88
Sn	<0.5	<0.5	0.25	0.19
Th	<0.0005	0.008	<0.002	<0.001
U	<0.001	0.002	<0.002	<0.001

【0024】上記表1に示したように、本発明品は、焼結時に於ける汚染がなく、従来の焼結方法で行った比較品は、焼結のときに、Al、Si、Feが汚染されている事がわかる。

【0025】これらの汚染物質は電気炉の断熱材、例えば、炉用耐熱レンガや保温用耐火物からの混入したものであると考えられる。そのため、真空雰囲気の熱処理は、レンガ等の断熱材を使用しない電気炉で、ヒータ

は、タングステンヒータか、モリブデンヒータを使用し、真空度は、 $1.30 \times 10^{-3}$  Pa以上の真空度を確保し、雰囲気からの汚染を減少させた。本発明品は、この熱処理を行うことによって、焼結前のプレス体の密度が従来品よりも上がり、プレス体の気孔率が従来品よりも減少した。そのために、焼結時に於ける雰囲気からの汚染が従来品よりも少ない焼結体が得られた。

【0026】次に、焼結体熱間圧延を行った。そのとき

の加工方法は、水素雰囲気の中にて1200℃及び1500℃にて加熱し、1回の加熱で圧延機に1回通し、その繰返しを行って所定の圧延率を得た。各パス毎の圧延率は、圧延前の板厚に対し圧延後約2mm減少\*

\*するように圧延した。このときの圧延率と比重との関係を表2に示す。

【0027】

【表2】

加工度とW円板の比重及び相対密度との関係

加工度 %	比 重	相対密度 %
65	18.70	98.9
75	19.12	99.1
85	19.25	99.7

【0028】表2で示す点をグラフにプロットして圧延率が73.0%以上行えば、比重は、19.10以上を確保できた。したがって、相対密度は、99.0%以上確保できた。

【0029】更に、圧延後の板及び円板を熱処理によって、Hv360から400の範囲内に軟化させた。この※

※ときの再結晶粒径は、30μmから300μmの均粒内であった。2次焼結及び圧延後の熱処理による粒径及び硬度を表3に示す。

【0030】

【表3】

試料番号	2次焼結温度℃	圧延後の熱処理の温度	板での粒径(μm)	板の表面硬度(Hv)
比較例	① 1500	割れて加工不能		
	② 1700			
	③ 2000	1000	繊維組織のままで結晶粒とならなかった	
	④ 2100	1100		
本発明	⑤ 1800	1200	30	400
	⑥ 2100	1500	300	360
比較例	⑦ 2000	1600	400	330
	⑧ 2200	1300	500	330

【0031】熱処理の条件は、圧延後の硬度によって熱処理の温度を変えて上記の硬度範囲にした。この硬度範囲にしたものとを比較して、二次加工を行ったところ、前記したものは、二次加工が容易にできた。一方、後記のものは、二次加工でクラックや欠けが発生した。なお、ここで二次加工とは、旋盤加工、ワイヤーカット、ウォータージェット加工、穴開け加工、平面研磨の事を呼ぶ。

【0032】また、1200℃における焼結体及び1400℃における焼結体の面方位についての測定した。その結果を図1及び図2に示す。

【0033】図1は、1200℃による焼結体のX線回折プロフィールで、各ピークのデータを表4に示す。

【0034】

【表4】

No.	2 $\theta$	X線強度(I)	d	ピーク幅	I / I <sub>0</sub>
1	40.24	8178	2.239	.48	100
2	58.22	1590	1.583	.54	15
3	78.07	1860	1.298	.255	28
4	88.88	578	1.12	.24	8
5	100.43	1101	1.002	.255	11
6	114.6	101	.915	***	4

【0035】また図2は1400℃による焼結体のX線回折プロフィールで、各ピークのデータを表5に示す。\* 【0036】

No.	2 $\theta$	X線強度(I)	d	ピーク幅	I / I <sub>0</sub>
1	40.24	8201	2.239	.45	100
2	58.2	1810	1.583	.6	15
3	78.14	1849	1.292	.285	28
4	86.9	570	1.12	***	8
5	100.54	1185	1.001	***	11
6	114.61	107	.915	***	4

【0037】下表6で示すJCPDSカードによる主要回折面の強度比I / I<sub>0</sub>に対して、図1及び図2又は上記表4及び表5で示す本発明品は同一でありランダム方位（無配向）であることが判明した。  
【0038】

d Å	I / I <sub>0</sub>	h k l
2.288	100	110
1.582	15	200
1.292	28	211
1.1188	8	220
1.0008	11	310
0.9137	4	222
.8459	18	321
.7912	2	400

#### 【0039】

【発明の効果】以上の説明から、本発明によれば、精練技術によって得られた高純度のタングステン粉末を使用して、製造したタングステン円板及び板は、高純度で、高密度なものであり、スパッターターゲット用の材料品質特性を満足し、圧延加工とその後二次加工に於けるトラブルを皆無にし、実用性のある低コストの材料を提供することを可能にした。

#### 【図面の簡単な説明】

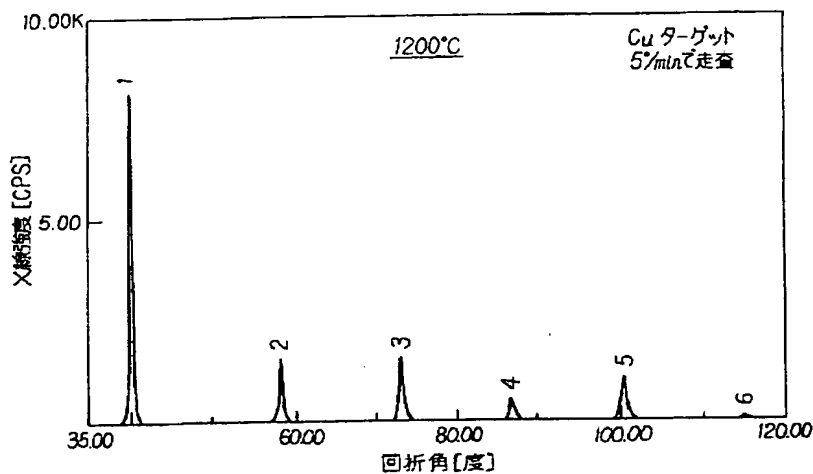
【図1】1200℃において再加熱処理を行った本発明

の実施例に係るターゲット材のX線回折プロフィールを示す図である。

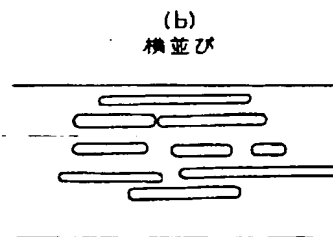
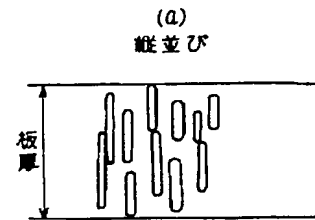
【図2】1400℃において再加熱処理を行った本発明の実施例に係るターゲット材のX線回折プロフィールを示す図である。

【図3】(a)は板厚方向へ結晶粒子の中心軸が配向した縦並びの状態を示す図である。(b)は板面方向へ結晶粒子の中心軸が配向した縦並びの状態を示す図である。

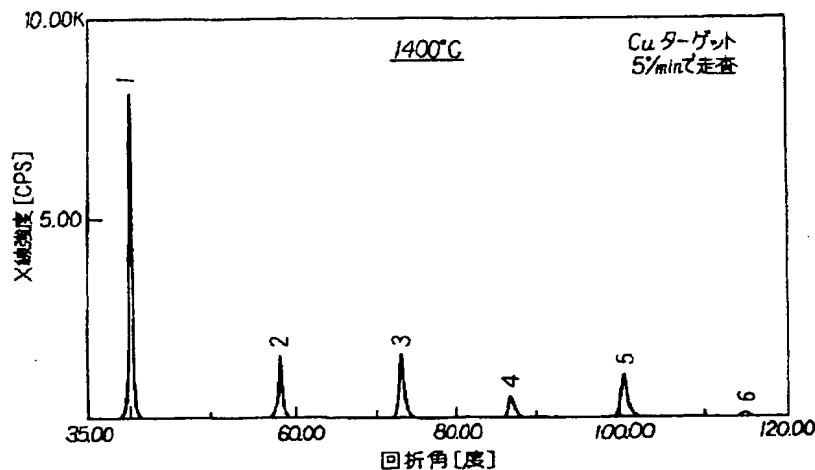
【図1】



【図3】



【図2】



## 【手続補正書】

【提出日】平成5年8月20日

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項2

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項2】 粉末冶金法によって、タングステン粉末をプレスし焼結し、熱間圧延するタングステン焼結体の圧延材の製造方法において、焼結の際、真空雰囲気中で1400～1700℃の範囲で熱処理を行った後、1800℃以上で焼結を行う工程と、さらに、圧延後、1200～1500℃の範囲で結晶粒調整のための熱処理工

程とを備えたことを特徴とするスパッターターゲット材の製造方法。

## 【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0009

【補正方法】変更

【補正内容】

【0009】 (3) 結晶粒としては、図3(a)及び図3(b)の様に考えた場合、図3(b)で示す横並びの方がスパッター時パーティクルは発生しにくいと考えられる。

## 【手続補正3】



【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0015

【補正方法】変更

【補正内容】

【0015】また、本発明によれば、粉末冶金法によって、タングステン粉末をプレス成型し、焼結し、熱間圧延するタングステン焼結体の圧延材の製造方法において、焼結の際、真空雰囲気中で1400～1700℃の範囲で熱処理を行った後、1800℃以上で焼結を行う工程と、さらに圧延後、1200～1500℃の範囲で結晶粒調整のための熱処理工程とを備えたことを特徴とするスパッターターゲット材の製造方法が得られる。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0032

【補正方法】変更

【補正内容】

【0032】また、1200℃における焼結体及び1500℃における焼結体の面方位について測定した。その結果を図1及び図2に示す。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0035

【補正方法】変更

【補正内容】

【0035】また、図2は1500℃による焼結体のX線回折プロフィールで、各ピークのデータを表5に示す。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】図2

【補正方法】変更

【補正内容】

【図2】1500℃において再加熱処理を行った本発明の実施例に係るターゲット材のX線回折プロフィールを示す図である。

【手続補正7】

【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図2

【補正方法】変更

【補正内容】

【図2】

